

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-089517

(43)Date of publication of application : 28.03.2003

(51)Int.CI.

C01B 35/12  
// C09K 11/79

(21)Application number : 2001-278701 (71)Applicant : HITACHI CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 13.09.2001

(72)Inventor : SUSA KENZO  
YAGI YASUHIRO

## (54) PHOSPHOR COMPOSITION PRECURSOR

### (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a phosphor composition precursor applicable to a scintillator material and a phosphor material having high luminescence intensity and capable of lowering cost.

SOLUTION: This phosphor composition precursor is represented by the formula  $(A_2O_3)_x(B_2O_3)_y(SiO_2)_z$  (where  $0 < x, y, z < 1$ ,  $x+y+z=1$ ; A is an element selected from Gd, Y, Lu and La; and B is an element selected from one or more rare earth elements other than A) and emits light in the ultraviolet, visible or infrared region under the stimuli of light, electrons and radiation.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-89517

(P2003-89517A)

(43)公開日 平成15年3月28日 (2003.3.28)

(51)Int.Cl.  
C 0 1 B 35/12  
// C 0 9 K 11/79

識別記号  
C P R

F I  
C 0 1 B 35/12  
C 0 9 K 11/79

テマコード(参考)  
C 4 H 0 0 1  
C P R

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 4 頁)

(21)出願番号 特願2001-278701(P2001-278701)

(22)出願日 平成13年9月13日 (2001.9.13)

(71)出願人 000004455  
日立化成工業株式会社  
東京都新宿区西新宿2丁目1番1号  
(72)発明者 須佐 慶三  
茨城県つくば市和台48 日立化成工業株式  
会社総合研究所内  
(72)発明者 八木 康洋  
茨城県つくば市和台48 日立化成工業株式  
会社総合研究所内  
Fターム(参考) 4H001 CA04 CA06 CA08 CF02 XA08  
XA14 XA39 XA57 XA64 XA71  
YA00

(54)【発明の名称】 蛍光体組成物前駆体

(57)【要約】

【課題】 発光強度が高くかつ低コスト化可能なシンチ  
レータ材料および蛍光体材料に適用できる蛍光体組成物  
前駆体を提供する。

【解決手段】 一般式  $(A_2O_3)_x (B_2O_3)_y (SiO_2)_z$  、  
ただし  $0 < x, y, z < 1$  、  $x + y + z = 1$  、 AはGd、Y、L  
u、Laから選ばれてなる元素、BはA以外の1種以上の希土  
類元素から選ばれてなる元素で表され、光刺激、電子線  
刺激、および放射線刺激により紫外、可視もしくは赤外  
領域で発光する蛍光体組成物前駆体。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式  $(A_2O_3)_x(B_2O_3)_y(SiO_2)_z$ 、ただし  $0 < x, y, z < 1, x + y + z = 1$ 、AはGd、Y、Lu、Laから選ばれてなる元素、BはA以外の1種以上の希土類元素から選ばれてなる元素で表され、光刺激、電子線刺激、および放射線刺激により紫外、可視もしくは赤外領域で発光することを特長とする蛍光体組成物前駆体。

【請求項2】 上記前駆体が非晶質であることを特徴とする請求項1に記載の蛍光体組成物前駆体。

【請求項3】 上記一般式で  $0.05 \leq x + y < 0.9, 0.04 < x < 0.8, 0.01 < y < 0.5$  を満足する請求項1または請求項2に記載の蛍光体組成物前駆体。

【請求項4】 上記一般式で  $0.15 \leq x + y < 1$  を満足する請求項3に記載の蛍光体組成物前駆体。

【請求項5】 上記前駆体が平均粒径  $0.2 \mu m$  以下の微粒子であることを特徴とする請求項1ないし請求項4のいずれかに記載の蛍光体組成物前駆体。

【請求項6】 上記前駆体が平均粒径  $0.1 \mu m$  以下の微粒子からなることを特徴とする請求項1ないし請求項4のいずれかに記載の蛍光体組成物前駆体。

【請求項7】 上記一般式で AがGdであり、BがCeである請求項1ないし請求項6のいずれかに記載の蛍光体組成物前駆体。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、ガンマ線、X線、中性子線などの放射線検出器に用いられるシンチレータ、プラズマディスプレイ用の蛍光体、ブラウン管用蛍光体などに適用できる蛍光体組成物前駆体に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 各種放射線検出器に用いられるシンチレータは単結晶材料が多く用いられている。特にガンマ線検出器には重い元素から構成される高密度の大型単結晶が必要とされている。また発光強度が高く、発光波長も光検出器の高感度領域にマッチさせることも要求される。このため、現在もっとも優れた材料としてセリウムドープガドリニウムオルソシリケート(通称GSO)が用いられている。しかしながら、GSO単結晶は結晶異方性が強く単結晶化には高度な技術が要求され材料価格が高価となっている。一方、他の用途における蛍光体は多岐に渡るが各種デバイスの消費電力低減の観点から発光効率のよい蛍光体が求められている。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、発光強度が高かつ低コスト化可能なシンチレータ材料および蛍光体材料に適用できる蛍光体組成物前駆体を提供するものである。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明は、[1] 一般式  $(A_2O_3)_x(B_2O_3)_y(SiO_2)_z$ 、ただし  $0 < x, y, z < 1, x + y + z = 1$ 、AはGd、Y、Lu、Laから選ばれてなる元素、BはA以外の1種以上の希土類元素から選ばれてなる元素で構成される組成物を前駆体として用いることで、光刺激、電子線刺激、および放射線刺激により紫外、可視、もしくは赤外領域で効率良く発光する蛍光体組成物前駆体である。これにより効率良く発光する蛍光体材料を提供できる。また、本発明は、[2] 上記前駆体が非晶質であることを特徴とする上記[1]に記載の蛍光体組成物前駆体である。上記蛍光体組成物前駆体を非晶質にすることで任意の組成で供給することが可能となり、上記前駆体を熱処理などによって結晶化させることで発光強度の高い組成物が得られる。さらに、[3] 上記一般式で  $0.05 \leq x + y < 0.9, 0.04 < x < 0.8, 0.01 < y < 0.5$  を満足する上記[1]または上記[2]に記載の蛍光体組成物前駆体である。効率よく発光させるために上記を満足する組成を選ぶことが好ましい。そして、

[4] 上記一般式で  $0.15 \leq x + y < 1$  を満足する上記[3]に記載の蛍光体組成物前駆体である。これは、特にシンチレータ用途には  $0.15 \leq x + y < 1$  を満足する材料密度の高い組成が好ましい。また、本発明は、[5] 上記前駆体が平均粒径  $0.2 \mu m$  以下の微粒子であることを特徴とする上記[1]ないし上記[4]のいずれかに記載の蛍光体組成物前駆体であり、[6] 上記前駆体が平均粒径  $0.1 \mu m$  以下の微粒子からなることを特徴とする上記[1]ないし上記[4]のいずれかに記載の蛍光体組成物前駆体である。上記蛍光体組成物前駆体は製造方法によって形態が異なるが、利用の観点から粒子状であることが好ましく、特に平均粒径で  $0.2 \mu m$  以下の微粒子であることが好ましく、 $0.1 \mu m$  以下の微粒子であることがさらに好ましい。通常、微粒子は分散液に容易に分散し、目的の用途に応じて基材上に塗布される。また、樹脂やガラスなどのマトリックス中に分散することで薄膜状あるいはパルク状シンチレータや蛍光体を実現することができる。特に、 $0.2 \mu m$  以下の微粒子の場合は光散乱による損失が低減され利用価値が高くなる。さらに、本発明は、[7] 上記一般式で

AがGdであり、BがCeである上記[1]ないし上記[6]のいずれかに記載の蛍光体組成物前駆体である。蛍光体の母材を構成する希土類元素Aはシンチレータ用途にはGd、Lu、Laなどが好ましく、電子線刺激や紫外線刺激の蛍光体用途にはYも効率よく適用できる。また、付活材として働くB元素は可視領域あるいは赤外領域に発光波長を有するPr、Nd、Sm、Eu、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Ybなどが適用できる。

## 【0005】

【実施例】 (実施例1) 本発明の組成物の構成元素として A=Gd、B=Ce を選び、単結晶GSOに近い組成

3

$x = 0.45$ 、 $y = 0.05$ 、 $z = 0.5$ を目標に以下の方法で合成した。Gd、Ce、およびSi成分の原料として、それぞれガドリニウムアセテート、硫酸セリウム、テトラエトキシシランを用意した。テトラエトキシシランを塩酸触媒下で予め加水分解して得られるシリカソル液に上記Gd、及びCe原料水溶液を所定の組成になるように混合し、蛍光体組成物前駆体を調製した。ついで界面活性剤を含む25重量%アンモニア水に攪拌しながら上記前駆体を滴下した。得られた沈殿物を遠心分離して室温(25°C)で乾燥し、粉末の蛍光体組成物前駆体を得た。得られた前駆体を評価するため、粉末の試料を空気中600°C、1100°C及び1500°Cで熱処理した。1500°C処理品を組成分析した結果、 $x = 0.26$ 、 $y = 0.05$ 、 $z = 0.69$ と目標の単結晶GSO組成に比べてGd成分が少なかった。これは、遠心分離工程で液相中にGd成分が多く残留したためと思われる。作製した試料に紫外線ランプを照射したところ何れも青色の発光が観察された。特に1500°C焼成品で強い発光が認められた。次に各粉末試料のX線回折による結晶構造、分光蛍光度計による発光強度(相対値)および発光波長、光散乱法による平均粒子径を評価した。それらの結果を総じて表1に示した。

## 【0006】

【表1】

処理温度	X線回折	発光強度*1	発光波長	平均粒径
前駆体	非晶質	—	—	0.1μm
600°C	非晶質	<1	400-440nm	0.1μm
1100°C	結晶(B)*2	20	400-440nm	0.2μm
1500°C	結晶(B)*2	120	400nm	2.0μm
比較試料	結晶(A)*3	100	440nm	数μm

\*1:GSOを100とした時の相対値

\*2:GSOとは異なる結晶構造

\*3:GSO単結晶を乳鉢にて粉碎

【0007】X線回折の結果、室温(25°C)乾燥した前駆体及び600°C焼成品は何れも非晶質のパターンを示したが、1100°C及び1500°C焼成品は結晶相の存在を示す多数のピークから成る回折パターンを示した。しかしながら、同回折パターン(B相)は図1に示\*。

組成x	組成y	処理温度	X線回折	発光強度	発光波長	平均粒径
0.1	0.1	前駆体	非晶質	—	—	0.1μm
0.1	0.1	1500°C	結晶(C)	40	389nm	—
0.1	0.5	前駆体	非晶質	—	—	0.1μm
0.1	0.5	1500°C	結晶(B+D)	60	403nm	—
0.3	0.1	前駆体	非晶質	—	—	0.1μm
0.3	0.1	1500°C	結晶(B)	400	398nm	—
0.3	0.03	前駆体	非晶質	—	—	0.1μm
0.3	0.03	1500°C	結晶(B)	200	398nm	—
0.6	0.1	前駆体	非晶質	—	—	0.1μm
0.6	0.1	1500°C	結晶(A+E)	100	435nm	—
0.8	0.1	前駆体	非晶質	—	—	0.1μm
0.8	0.1	1500°C	結晶(A+E)	60	435nm	—

【0010】(実施例3)実施例1において、CeをTbに置き換えて同様な蛍光体組成物前駆体を作製した。粒度分布を調べた結果、前駆体の平均粒径は0.1μm以下であった。上記前駆体を1500°C熱処理し、水銀ランプを照射したところ緑色の強い発光が確認された。次にX線回折の結果、前駆体は非晶質であったが、15

4

\*すように単結晶GSOを粉碎して得られる回折パターン(A相)と全く異なるものであり、Eu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>の回折パターン(JCPDSカードNo.23-0247)に近いものであった。一方、発光強度の評価の結果、1100°Cで処理した粉末試料ではGSOの約20%の強度を示した。さらに、1500°C処理品ではGSOと同等以上の発光強度を示した。ただし、発光波長はGSOに比べて短波長にシフトした。また、紫外線刺激で発光が確認された1100°C及び1500°C焼成品は何れもX線照射時にGSOと同程度の青色発光色が肉眼で確認できた。このことは本発明の組成物の放射線刺激により発光機構が光刺激のそれと類似していることを意味しており、電子線刺激によっても同様な発光が期待できる。

【0008】(実施例2)実施例1と同じ構成元素を用い、組成の異なる試料を同様な方法で作製し、蛍光体組成物前駆体を得た。前駆体を評価するため1500°Cまで空気中で昇温し粉末試料を得た。水銀ランプの照射の結果、何れも青色の発光特性を示した。X線回折による

20 相同定および蛍光分光特性を調べた結果を表2に示した。ただし、組成x、yは出発原料の組成を表す。何れも前駆体は非晶質の回折パターンを示した。また、1500°C焼成品は何れも結晶相の存在が確認された。x=0.1、y=0.1の組成ではNd<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>に近いパターン(JCPDSカードNo.38-1456)の結晶相(表中Cと標記)が確認された。x=0.1、y=0.5では実施例1で得られたB相の他にCeO<sub>2</sub>と同じ結晶相(D相)の存在が確認された。x=0.3、y=0.1及びx=0.3、y=0.03では何れもB相の存在が確認され、発光強度もGSOに比べて高かった。x=0.6、y=0.1及びx=0.8、y=0.1ではGSOと同じA相の他に立方晶Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>と同じ相(E相)の存在が認められた。

## 【0009】

【表2】

組成x	組成y	処理温度	X線回折	発光強度	発光波長	平均粒径
0.1	0.1	前駆体	非晶質	—	—	0.1μm
0.1	0.1	1500°C	結晶(C)	40	389nm	—
0.1	0.5	前駆体	非晶質	—	—	0.1μm
0.1	0.5	1500°C	結晶(B+D)	60	403nm	—
0.3	0.1	前駆体	非晶質	—	—	0.1μm
0.3	0.1	1500°C	結晶(B)	400	398nm	—
0.3	0.03	前駆体	非晶質	—	—	0.1μm
0.3	0.03	1500°C	結晶(B)	200	398nm	—
0.6	0.1	前駆体	非晶質	—	—	0.1μm
0.6	0.1	1500°C	結晶(A+E)	100	435nm	—
0.8	0.1	前駆体	非晶質	—	—	0.1μm
0.8	0.1	1500°C	結晶(A+E)	60	435nm	—

00°C焼成品では結晶相を示す回折パターンが得られた。

【0011】(実施例4)実施例1において、CeをEuに置き換えて同様な蛍光体組成物前駆体を作製した。粒度分布を調べた結果、前駆体の平均粒径は0.1μm以下であった。上記前駆体を1500°C熱処理し、水銀

5  
ランプを照射したところ赤色の強い発光が確認された。次にX線回折の結果、前駆体は非晶質であったが、1500°C焼成品では結晶相を示す回折パターンが得られた。

【0012】(実施例5) 実施例1で得られた前駆体粉末試料10gを50gのエタノールに加えて攪拌し、前駆体の均一な分散液を作製した。これに100gのテトラメチルエトキシシランから予め塩酸触媒化で加水分解して得られるゾル液を加えて前駆体分散ゾル液を作製した。アンモニア水でpHを8に調製した後、直徑50mmのシャーレに鋳込み60°Cでゲル化・乾燥させ、乾燥ゲルを得た。これを800°Cまで酸素含有雰囲気で焼成し、ついでHeガス雰囲気中で1300°Cまで昇温してガラス化した。得られたガラスは透明であった。ガラスの一部を粉碎してX線回折法で分析した結果、実施例1におけるB相と同じ結晶質相が含まれていることが確認された。ついで上記ガラス試料に水銀ランプを照射した結果、青色の強い発光が認められた。さらに、分光蛍光

6  
光度計で測定した結果、400nm付近にピークとなる発光が認められた。以上の実施例から微粒子の蛍光体組成物前駆体をガラスに分散することで透明な蛍光体材料が得られることが分かる。

【0013】以上の実施例では何れもA元素としてGdを使用しているが、Gdのイオン半径に近いY、Lu、Laなども適用できることは明らかである。また、B元素についてもA元素以外の希土類元素が適用できることも自明である。

10 【0014】

【発明の効果】本発明により、発光強度が高くかつ低コストなシンチレータ材料および蛍光体材料に適用できる蛍光体組成物前駆体が提供でき、高効率の蛍光体やシンチレータ材料の前駆体が得られる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 実施例1で得られた蛍光体組成物前駆体を1500°Cで熱処理した試料の粉末X線回折パターン。

【図1】

